

**METHOD AND SYSTEM FOR DEPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**

**Patent number:** JP2004023043  
**Publication date:** 2004-01-22  
**Inventor:** KIYOTOSHI MASAHIRO; NAKAHIRA JUNYA  
**Applicant:** TOSHIBA CORP; FUJITSU LTD  
**Classification:**  
**- international:** H01L21/316; C23C16/455; C23C16/54; H01L21/31; H01L21/8242; H01L27/108  
**- european:**  
**Application number:** JP20020179743 20020620  
**Priority number(s):**

Report a data error here

**Abstract of JP2004023043**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for depositing a compound film of good quality easily and efficiently when the film is deposited by batch processing using ALD method.

**SOLUTION:** In a processing chamber 11 for depositing a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film 28 collectively on the surface of a plurality of wafers 23 by batch processing using ALD method, the wafers 23 are arranged while spacing apart the surfaces thereof from each other. The processing chamber 11 is then purged by supplying Ar gas, and the inner atmosphere is heated thus holding the indoor pressure at about 0.6 Torr and the indoor temperature at about 280 deg.C. Ar gas is then supplied continuously toward each wafer 23, and H<sub>2</sub>O gas is supplied above the surface of each wafer 23. After H<sub>2</sub>O gas supply is interrupted, Ar gas is supplied continuously toward each wafer 23 and PET gas is supplied above the surface of each wafer 23 thus depositing Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film 28 on the surface of each wafer 23.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-23043

(P2004-23043A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/316	H01L 21/316 X	4K030
C23C 16/455	C23C 16/455	5F045
C23C 16/54	C23C 16/54	5F058
H01L 21/31	H01L 21/31 B	5F083
H01L 21/8242	H01L 27/10 651	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-179743 (P2002-179743)  
 (22) 出願日 平成14年6月20日 (2002. 6. 20)

(71) 出願人 000003078  
 株式会社東芝  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
 (71) 出願人 000005223  
 富士通株式会社  
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号  
 (74) 代理人 100058479  
 弁理士 鈴江 武彦  
 (74) 代理人 100084618  
 弁理士 村松 貞男  
 (74) 代理人 100068814  
 弁理士 坪井 淳  
 (74) 代理人 100092196  
 弁理士 橋本 良郎

最終頁に続く

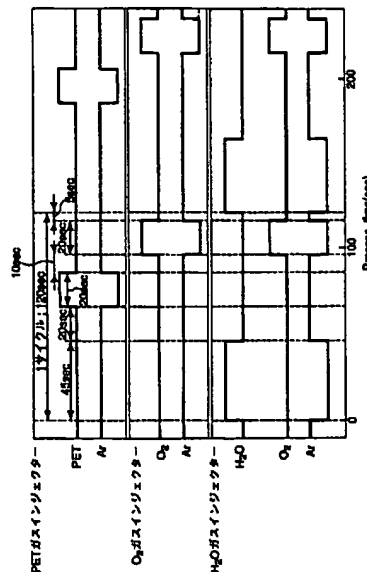
(54) 【発明の名称】 成膜方法、成膜装置、および半導体装置の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 ALD法を用いてバッチ式処理により成膜作業を行う際に、良質な化合物膜を効率よく、かつ容易に成膜できる成膜方法を提供する。

【解決手段】 ALD法を用いてバッチ式処理により複数枚のウェーハ23の表面上に一括してTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜28を成膜する成膜処理が行われる処理室11内に、各ウェーハ23をそれらの表面を互いに離間させて配置した後、処理室11内にArガスを供給して処理室11内をバージするとともに、処理室11内の雰囲気を加熱して、室内圧力を約0.6 Torrに、室内温度を約280℃にそれぞれ保持する。各ウェーハ23に向けてArガスを供給し続けるとともに、H<sub>2</sub>Oガスを各ウェーハ23の表面上に供給する。H<sub>2</sub>Oガスの供給を断った後、各ウェーハ23に向けてArガスを供給し続けるとともに、PETガスを各ウェーハ23の表面上に供給することにより、各ウェーハ23の表面上にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜28を成膜する。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数枚の被処理基板の表面上に化合物膜を原子層レベルで一括して成膜する成膜方法であって、

前記成膜処理が行われる反応容器内に前記各被処理基板を互いに離間させて厚さ方向に沿って平行に配置する第 1 の工程と、

隣接する前記各被処理基板間に向けて、前記反応容器内に所定のガスを供給する複数本のガス供給治具のうち、成膜反応を活性化させる活性化ガスを供給する活性化ガス供給治具から前記活性化ガスを供給するとともに、他のガス供給治具からパージガスを供給する第 2 の工程と、

10

前記活性化ガス供給治具から供給するガスを前記活性化ガスから前記パージガスに切り替えるとともに、他のガス供給治具から前記パージガスを供給する第 3 の工程と、

隣接する前記各被処理基板間に向けて、成膜すべき化合物膜の主な原料となる原料ガスを供給する原料ガス供給治具から前記原料ガスを供給するとともに、他のガス供給治具から前記パージガスを供給する第 4 の工程と、

前記原料ガス供給治具から供給するガスを前記原料ガスから前記パージガスに切り替えるとともに、他のガス供給治具から前記パージガスを供給する第 5 の工程と、

を含み、かつ、前記第 2 の工程から前記第 5 の工程を複数回繰り返すことを特徴とする成膜方法。

## 【請求項 2】

20

複数枚の被処理基板の表面上に化合物膜を一括して形成する成膜方法であって、

前記各被処理基板を互いに離間させて厚さ方向に沿って並べて配置し、

前記各被処理基板に向けてそれらの基板面と略平行な方向から、パージガスを連続的に供給しつつ、成膜反応を活性化させるための活性化ガスと、成膜すべき化合物膜の主な原料となる原料ガスを、交互に切り替えて供給することを特徴とする成膜方法。

## 【請求項 3】

複数枚の被処理基板の表面上に化合物膜を一括して成膜する成膜処理が行われる処理室内に、前記各被処理基板を、それらの表面を互いに離間させて厚さ方向に沿って並べて配置し、

前記各被処理基板が配置された前記処理室内にパージガスを供給して前記処理室内をパージした後、

30

パージされた前記処理室内に配置されている前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から、前記パージガスを供給し続けるとともに、成膜反応を活性化させる活性化ガスを前記各被処理基板の表面上に供給し、

前記各被処理基板に向けて前記パージガスを供給しつつ、前記活性化ガスの供給を断つとともに、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から、前記化合物膜の主な原料となる原料ガスを前記各被処理基板の表面上に供給することにより、前記各被処理基板の表面上に前記化合物膜を成膜することを特徴とする成膜方法。

## 【請求項 4】

成膜処理に供される処理室と、

40

この処理室内において、成膜処理が施される複数枚の被処理基板を互いに離間させつつ、厚さ方向に沿って並べて支持可能な基板支持具と、

前記各被処理基板の表面上に一括して成膜される化合物膜の主な原料となる原料ガス、および前記処理室内をパージするためのパージガスを、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から供給する原料ガス供給治具と、

前記原料ガスを前記原料ガス供給治具に供給する原料ガス供給系と、

前記化合物膜が成膜される際の成膜反応を活性化させる活性化ガス、および前記パージガスを、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から供給する活性化ガス供給治具と、

前記活性化ガスを前記活性化ガス供給治具に供給する活性化ガス供給系と、

50

前記パージガスを、前記原料ガスおよび前記活性化ガスと選択的に切り替えて前記原料ガス供給治具および前記活性化ガス供給治具に供給するパージガス供給系と、を具備することを特徴とする成膜装置。

【請求項5】

前記原料ガス供給治具および前記原料ガス供給系は、前記原料ガスの種類ごとに独立して設けられているとともに、前記原料ガス供給系は、前記原料ガスをその種類ごとに独立に前記原料ガス供給治具に供給可能に設定されていることを特徴とする請求項4に記載の成膜装置。

【請求項6】

請求項1～3のうちのいずれかの成膜方法により成膜された化合物膜を用いて半導体素子10を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物薄膜の成膜方法および成膜装置に係り、特にBST, STO, (Ti, Al)N, Ta-Ti-Oなどの化合物の薄膜をAtomic Layer Deposition (ALD)法を用いてバッチ式で成膜可能な成膜方法および成膜装置、ならびにこれらを用いた半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子デバイスのダウンサイジング化に伴い、電子デバイスを構成する各素子の投影面積を縮小しつつ、各素子の特性を低下させないために、各素子の配置を平面的な配置から立体的な配置に変更する必要性が増している。特に、キャパシタ素子は、集積回路の最小加工寸法が小さくなくても、そのS/N比を低下させないために、所定のキャパシタ容量を確保する必要がある。4MDRAM以降の世代では、いわゆるスタックセルまたはトレンチセルなどの立体型のキャパシタ素子が採用されている。そして、集積度の向上に従って、さらに複雑な立体形状を有するキャパシタ素子の採用が不可避になりつつある。

【0003】

また、素子の立体化が進むということは、実質的に、多層構造からなる複数本の配線の各レイヤー間を接続するコンタクトホールのアスペクト比が増大することを意味する。この場合、プラグ電極膜やバリアメタル膜などを高アスペクト比のコンタクトホール内に均一に形成することが求められる。

【0004】

他方、素子の投影面積が小さくなるにつれて、素子に採用される各種の膜の薄膜化も当然厳しく要求される。例えば、複数の構成元素からなり、しかも多くの場合、複数の金属元素を構成元素として含む化合物膜の薄膜化が求められている。具体的には、キャパシタ誘電体膜としては、一般的なNO膜より酸化膜換算膜厚を大幅に薄膜化可能なTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜、Ta-Ti-O膜、Ba-Sr-Ti-O (BST)膜、Sr-Ti-O (STO)膜、あるいはPb-Zr-Ti-O (PZT)膜などの高誘電率薄膜である。また、バリアメタル膜としては、TiN膜、Ta<sub>2</sub>N膜、あるいはWN膜などよりも強靱な耐酸化性を示す(Ti, Al)N膜および(Ta, Si)N膜などである。さらに、高誘電率を発現するゲート絶縁膜としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、Hf-Si-O膜、あるいはZr-Si-O膜などである。

【0005】

しかも、前述したように、素子の立体化が進行する中で、これらの膜は段差被覆性を良好に保持して形成することが求められている。また、素子のシステムLSI等への混載を考慮すると、LSIのマスクパターンや素子の被覆率に依存しない成膜方法が求められている。

【0006】

前述したような多元系の化合物膜を段差被覆性良く形成するために、一般に用いられてい

る熱CVD法を用いる場合、以下に述べるような問題がある。

【0007】

熱CVD法により多元系の化合物膜を段差被覆性良く成膜するためには、表面反応律速条件で成膜を行う必要がある。ところが、このような条件下では、得られる膜組成は膜表面での化学反応で決まるため、必ずしも所望の膜質や膜組成が得られるとは限らない。特に、深いコンタクトホール内部などでは、原料によって拡散係数、化学反応速度係数、あるいは表面マイグレーションの速度などが異なるために、穴の上部と底部とで組成が異なってしまうことがある。また、表面反応律速条件では、成膜が成膜温度に強く依存するために、膜の下地の状態、例えば配線や電極、あるいはコンタクトホールの被覆率などによって基板温度が異なってしまう。特に、システムLSI等のように、マスクパターンや素子の被覆率が頻繁に変わる場合、それらの変化に合わせた頻繁な成膜条件出しを余儀なくされるなどの問題もある。

【0008】

このような熱CVD法の問題点を解決する手法として、近年、いわゆるAtomic Layer Deposition (ALD) 法が注目されている。前述したような複数種類の金属元素を含む化合物膜を成膜する場合でも、ALD法では一元素ごとに成膜を行うために組成制御が容易である。また、通常、熱分解ではないが、ALD法は略完全に表面反応律速条件下で原子層成膜を行うために、段差被覆性も極めて良好である。しかし、ALD法は一般に成膜時間が長いという問題がある。ALD法は、通例、 $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $O_3$ 等の活性ガスの供給、真空排気によるパージ、 $AlCl_3$ 等の金属原料ガスの供給、真空排気によるパージ、再度 $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $O_3$ 等の活性ガスの供給、というシーケンスを複数回繰り返すことにより原子層単位で成膜するため、元来成膜時間が長くなる傾向がある。特に、複数種類の金属原料ガスを用いる場合、各金属原料ガス間の相互反応を抑止するために多元系で組成制御する必要が生じる。この場合、真空排気によるパージ時間が長大になる。

【0009】

そこで、ALD法においても、ウェーハ1枚あたりの正味のプロセス時間(RPT: raw process time)を短縮するために、バッチ処理により成膜可能な装置が検討されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

図10に、ALD法を用いてバッチ処理で $Al_2O_3$ 膜を成膜する装置の一例を示す。この成膜装置101は、通常のALD装置を大型化し、複数枚のウェーハ(基板)102に対して同時に成膜処理を施すことができるようにしたものである。 $Al_2O_3$ 膜の各種原料ガスは、それらの処理室(反応容器)103内への供給状態をガス供給系104において制御される。各原料ガスは、チャンバー105の一端側(入口側)に設けられている整流板106を通過させられて層流状に処理室103内へ供給される。整流板106は、チャンバー105を大型化したため必須である。処理室103内へ供給された各原料ガスは、各ウェーハ102上を通過した後、チャンバー105の他端側(出口側)から排気系107により排気される。

【0011】

図11に、成膜装置101を用いて行われる成膜工程のシーケンスの一例を示す。

【0012】

この例では、チャンバー105が大型化されており、また整流板106の上流側での反応を抑制するために、パージ時間が長くなるという問題がある。また、チャンバー105が大型化したために、各原料ガスの消費速度が大きくなるという問題がある。これは、基板102表面に到達しない各原料ガスは成膜に寄与することなく排気され、また基板102表面で必要とされる各原料ガスの分圧を確保するためには反応容器103内全体で各原料ガスの分圧を高めなければならないためである。原料ガスの消費速度が大きくなると、成膜効率が低下して成膜コストが上昇し、ひいては半導体装置の製造コストも上昇する。ま

た、通例、ALD法では、各シーケンス間のパージ時間を短くするために、チャンバー105内のデッドスペースをできる限り無くそうとする。すると、バッチ処理を行い難くなり、バッチ処理とパージ時間の短縮化との両立が困難になる。さらに、ALD法は、通例、ガスの流れの均一性等はあまり重視されない。ところが、バッチ処理では、各ウェーハ102の表面にできる限り均一にALD反応を起こさせる必要があるために、例えば整流板106のようなガスの流れを均一化させる装備が必要になる。これにより、パージ時間の短縮化がさらに困難になる。

#### 【0013】

図12に、成膜装置101と同様に、ALD法を用いてバッチ処理でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を成膜する装置の他の例を示す。この成膜装置201では、バッチ処理に伴うパージ時間の増大を抑制するために、時間の掛かる真空パージではなく、短時間化の容易なガスパージが採用されている。それとともに、成膜装置201では、複数本のガスインジェクター202が、複数枚のウェーハ102が搭載されているサセプター203上を回転する設定となっている。これらにより、成膜装置201は、RPTの短縮化が図られている。成膜装置201の場合、4本のガスインジェクター202はそれぞれ、金属原料ガスとしてのAlCl<sub>3</sub>ガス、パージガスとしてのアルゴン(Ar)ガス、反応ガスとしてのH<sub>2</sub>Oガス、そしてパージガスとしてのArガスの供給に1本ずつ割り当てられている。そして、各ガスインジェクター202からは、ガスの種類を切り替えること無く、各ウェーハ102の表面に向けて各ガスが順番に常時供給される。すなわち、成膜装置201では、4本のガスインジェクター202を回転させて、各ウェーハ102に向けて供給されるガスの種類を、例えばAlCl<sub>3</sub>、Ar、H<sub>2</sub>O、Ar、再びAlCl<sub>3</sub>、という順番で切り替えることにより、ALD成膜を行う。

#### 【0014】

しかし、この例では次に述べるような問題がある。成膜装置201では、チャンバー204内に複数種類のガスが常時、同時供給されているために、チャンバー204内における各ガスの分離が困難である。したがって、チャンバー204内における各ガス同士の気相反応や、あるいはH<sub>2</sub>Oガス用インジェクター202aへのAlの堆積等、ガス系における好ましくない反応を適正な許容範囲内に抑制することが困難である。特に、BST膜やPZT膜等の多くの構成元素からなる化合物膜を成膜する場合、原料ガスの種類も多くなるので、各原料ガス間の反応抑制が極めて困難になる。それとともに、装置構成が複雑化するという問題もある。また、このような成膜装置201および成膜方法によれば、化合物膜の膜質が劣化し易く、ひいては半導体装置全体の品質の劣化を招くおそれがある。すると、半導体装置の製造歩留まりが低下して半導体装置の製造効率が低下するとともに、半導体装置の製造コストが上昇するおそれがある。

#### 【0015】

本発明は、以上説明したような課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、ALD法を用いてバッチ式処理により成膜作業を行う際に、パージを短時間で容易に行うことにより成膜作業の長時間化を容易に抑制でき、またガスの使用効率を容易に向上でき、さらには複数種類のガス同士の相互反応を容易に抑制して、良質な化合物膜を効率よく、かつ容易に成膜できる成膜方法および成膜装置を提供することにある。それとともに、良質な化合物膜を有する良質な半導体装置を効率よく、かつ容易に製造できる半導体装置の製造方法を提供することにある。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明に係る成膜方法は、複数枚の被処理基板の表面上に化合物膜を原子層レベルで一括して成膜する成膜方法であって、前記成膜処理が行われる反応容器内に前記各被処理基板を互いに離間させて厚さ方向に沿って平行に配置する第1の工程と、隣接する前記各被処理基板間に向けて、前記反応容器内に所定のガスを供給する複数本のガス供給治具のうち、成膜反応を活性化させる活性化ガスを供給する活性化ガス供給治具から前記活性化ガスを供給するとともに、他のガス供給治具からパージガスを供

給する第2の工程と、前記活性化ガス供給治具から供給するガスを前記活性化ガスから前記パージガスに切り替えるとともに、他のガス供給治具から前記パージガスを供給する第3の工程と、隣接する前記各被処理基板間に向けて、成膜すべき化合物膜の主な原料となる原料ガスを供給する原料ガス供給治具から前記原料ガスを供給するとともに、他のガス供給治具から前記パージガスを供給する第4の工程と、前記原料ガス供給治具から供給するガスを前記原料ガスから前記パージガスに切り替えるとともに、他のガス供給治具から前記パージガスを供給する第5の工程と、を含み、かつ、前記第2の工程から前記第5の工程を複数回繰り返すことを特徴とするものである。

【0017】

この成膜方法においては、成膜処理が行われる反応容器内に複数枚の被処理基板を互いに離間させて厚さ方向に沿って平行に配置した後、隣接する各被処理基板間に向けて、パージガスを供給しつつ、活性化ガスと原料ガスとを交互に切り替えて供給する工程を複数回繰り返す。これにより、複数枚の被処理基板の表面上に化合物膜を原子層レベルで一括して成膜する。この成膜方法によれば、反応容器内をパージする際にパージガスを用いるので、パージを短時間で容易に行うことができ、成膜作業の長時間化を容易に抑制できる。また、複数枚の被処理基板を、互いに離間させて厚さ方向に沿って並べて反応容器内に配置し、隣接する各被処理基板間に向けて活性化ガスおよび原料ガスを供給するので、ガスの使用効率を容易に向上できる。さらに、活性化ガスの供給と原料ガスの供給とを排他的に行うとともに、活性化ガスおよび原料ガスを供給する際にも、パージガスを隣接する各被処理基板間に向けて供給するので、複数種類のガス同士の相互反応を容易に抑制できる

【0018】

また、前記課題を解決するために、本発明に係る成膜方法は、複数枚の被処理基板の表面上に化合物膜を一括して形成する成膜方法であって、前記各被処理基板を互いに離間させて厚さ方向に沿って並べて配置し、前記各被処理基板に向けてそれらの基板面と略平行な方向から、パージガスを連続的に供給しつつ、成膜反応を活性化させるための活性化ガスと、成膜すべき化合物膜の主な原料となる原料ガスとを、交互に切り替えて供給することを特徴とするものである。

【0019】

この成膜方法においては、複数枚の被処理基板を互いに離間させて厚さ方向に沿って並べて配置するとともに、各被処理基板に向けてそれらの基板面と略平行な方向から、パージガスを連続的に供給しつつ、成膜反応を活性化させるための活性化ガスと、成膜すべき化合物膜の主な原料となる原料ガスとを、交互に切り替えて供給する。これにより、複数枚の被処理基板の表面上に化合物膜を一括して形成する。この成膜方法によれば、パージを行う際にパージガスを用いるので、パージを短時間で容易に行うことができ、成膜作業の長時間化を容易に抑制できる。また、複数枚の被処理基板を互いに離間させて厚さ方向に沿って並べて配置するとともに、各被処理基板に向けてそれらの基板面と略平行な方向から活性化ガスおよび原料ガスを供給するので、ガスの使用効率を容易に向上できる。さらに、各被処理基板に向けてパージガスを連続的に供給しつつ、活性化ガスと原料ガスとを、交互に切り替えて供給するので、複数種類のガス同士の相互反応を容易に抑制できる。

【0020】

また、前記課題を解決するために、本発明に係る成膜方法は、複数枚の被処理基板の表面上に化合物膜を一括して成膜する成膜処理が行われる処理室内に、前記各被処理基板を、それらの表面を互いに離間させて厚さ方向に沿って並べて配置し、前記各被処理基板が配置された前記処理室内にパージガスを供給して前記処理室内をパージした後、パージされた前記処理室内に配置されている前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から、前記パージガスを供給し続けるとともに、成膜反応を活性化させる活性化ガスを前記各被処理基板の表面上に供給し、前記各被処理基板に向けて前記パージガスを供給しつつ、前記活性化ガスの供給を断つとともに、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から、前記化合物膜の主な原料となる原料ガスを前記各被処理基板の

表面上に供給することにより、前記各被処理基板の表面上に前記化合物膜を成膜すること  
を特徴とするものである。

【0021】

この成膜方法においては、成膜処理が行われる処理室内をバージする際にバージガスを用  
いるので、バージを短時間で容易に行うことができ、成膜作業の長時間化を容易に抑制で  
きる。また、処理室内に、成膜処理が施される複数枚の被処理基板を互いに離間させて厚  
さ方向に沿って並べて配置し、各被処理基板に向けてそれらの基板面と略平行な方向から  
活性化ガスおよび原料ガスを供給するので、ガスの使用効率を容易に向上できる。さらに  
、活性化ガスの供給と原料ガスの供給とを排他的に行うとともに、活性化ガスおよび原料  
ガスを供給する際にも、各被処理基板に向けてそれらの基板面と略平行な方向からバージ 10  
ガスを供給するので、複数種類のガス同士の相互反応を容易に抑制できる。

【0022】

また、本発明に係る成膜方法を実施するにあたり、その工程などの一部を以下に述べるよ  
うな設定としても構わない。

【0023】

前記活性化ガスの供給と前記原料ガスの供給とを交互に複数回ずつ繰り返す。

【0024】

前記各被処理基板に向けて、前記活性化ガスを供給している状態と、前記原料ガスとを供  
給している状態との間に、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と平行な方向から  
、前記バージガスのみを供給する。 20

【0025】

前記原料ガスを複数種類用いるとともに、前記活性化ガスの供給と前記原料ガスの供給と  
を、前記原料ガスの種類ごとに所定の順番で複数回ずつ繰り返す。

【0026】

前記各ガスを、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と平行な方向から供給する際  
に、互いに隣接する前記各被処理基板同士の間および前記各被処理基板のそれぞれの表面  
に向けて前記各ガスを供給する。

【0027】

前記バージガス、前記活性化ガス、および前記原料ガスのうち、少なくとも前記原料ガス  
を前記処理室内に供給する際の圧力の大きさを、前記処理室内の圧力の大きさの10倍以 30  
上に設定する。

【0028】

前記バージガス、前記活性化ガス、および前記原料ガスを、前記各被処理基板を間に挟ん  
で、前記各ガスが供給される側の反対側から前記処理室の外へ排気する。

【0029】

前記活性化ガスに、 $H_2$ 、 $O$ 、 $O_3$ 、 $NH_3$ のうちの少なくとも1種類を含ませる。

【0030】

前記原料ガスに、アルカリ土類金属のシクロペンタジエニル化合物とチタンのアルコキシ  
ド化合物、または組成式が $C_{11}H_9O_2$ で表されるアルコキシル基を含むジピバロイ  
ルメタナート錯体を含ませる。 40

【0031】

前記シクロペンタジエニル化合物として、シクロペンタジエニル環に結合する水素の一部  
が、アルキル基またはアルコキシル基に置換された物質も含ませる。

【0032】

前記バージガスに、 $O_2$ および $N_2O$ の少なくとも一方を含ませる。

【0033】

本発明に係る成膜方法を実施するにあたり、その工程などの一部を以上述べたような各種  
設定とすることにより、成膜作業の長時間化および複数種類のガス同士の相互反応をより  
容易に抑制できるとともに、ガスの使用効率をより容易に向上できる。したがって、良質  
な化合物膜をより効率よく、かつ、より容易に成膜できる。 50



## 【0034】

また、前記課題を解決するために、本発明に係る成膜装置は、成膜処理に供される処理室と、この処理室内において、成膜処理が施される複数枚の被処理基板を互いに離間させつつ、厚さ方向に沿って並べて支持可能な基板支持具と、前記各被処理基板の表面上に一括して成膜される化合物膜の主な原料となる原料ガス、および前記処理室内をパージするためのパージガスを、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から供給する原料ガス供給治具と、前記原料ガスを前記原料ガス供給治具に供給する原料ガス供給系と、前記化合物膜が成膜される際の成膜反応を活性化させる活性化ガス、および前記パージガスを、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から供給する活性化ガス供給治具と、前記活性化ガスを前記活性化ガス供給治具に供給する活性化ガス供給系と、前記パージガスを、前記原料ガスおよび前記活性化ガスと選択的に切り替えて前記原料ガス供給治具および前記活性化ガス供給治具に供給するパージガス供給系と、を具備することを特徴とするものである。

## 【0035】

この成膜装置においては、成膜処理に供される処理室内をパージガスを用いてパージするので、パージを短時間で容易に行うことができ、成膜作業の長時間化を容易に抑制できる。また、成膜処理が施される複数枚の被処理基板を、基板支持具を用いて互いに離間させつつ、厚さ方向に沿って並べて支持した状態で処理室内に配置する。そして、原料ガス供給治具および活性化ガス供給治具を用いて、原料ガスおよび活性化ガスを供給する。これにより、ガスの使用効率を容易に向上できる。さらに、原料ガス供給治具および活性化ガス供給治具は、パージガス供給系により、原料ガスおよび活性化ガスとパージガスとを選択的に切り替えて、各被処理基板に向けてそれらの基板面と略平行な方向からパージガスを供給できる。これにより、複数種類のガス同士の相互反応を容易に抑制できる。

## 【0036】

また、本発明に係る成膜装置を実施するにあたり、その構成などの一部を以下に述べるような設定としても構わない。

## 【0037】

前記活性化ガス供給治具および前記活性化ガス供給系は、前記活性化ガスの種類ごとに独立して設けられているとともに、前記活性化ガス供給系は、前記活性化ガスをその種類ごとに独立に前記活性化ガス供給治具に供給可能に設定されている。

## 【0038】

前記パージガスを、前記各被処理基板に向けて、それらの基板面と略平行な方向から供給するパージガス供給治具を具備するとともに、前記パージガス供給系は、前記パージガス供給治具に前記パージガスを供給可能に設定されている。

## 【0039】

前記原料ガス供給治具および前記活性化ガス供給治具には、前記各被処理基板が並べられている方向に沿って、隣接する前記各被処理基板同士の間および前記各被処理基板の基板面の少なくとも一方と略対向する位置に、前記各ガスを前記各被処理基板に向けて供給する吹き出し孔が複数個設けられている。

## 【0040】

前記処理室には、前記基板支持具に支持されて前記処理室内に配置された前記各被処理基板を間に挟んで、前記原料ガス供給治具および前記活性化ガス供給治具が設けられている側と対向する側に、前記各被処理基板が並べられている方向に沿って、隣接する前記各被処理基板同士の間および前記各被処理基板の基板面の少なくとも一方と略対向する位置に、前記原料ガス、前記活性化ガス、および前記パージガスを前記処理室の外に排気する排気孔が複数個設けられているとともに、前記基板支持具には、前記原料ガス供給治具および前記活性化ガス供給治具付近から前記各排気孔付近にかけて、前記各被処理基板をそれらの側方から囲む整流部材が設けられている。

## 【0041】

本発明に係る成膜装置を実施するにあたり、その構成などの一部を以上述べたような各種

設定とすることにより、成膜作業の長時間化および複数種類のガス同士の相互反応をより容易に抑制できるとともに、ガスの使用効率をより容易に向上できる。したがって、良質な化合物膜をより効率よく、かつ、より容易に成膜できる。

#### 【0042】

また、前記課題を解決するために、本発明に係る半導体装置の製造方法は、本発明に係る成膜方法により成膜された化合物膜を用いて半導体素子を形成することを特徴とするものである。

#### 【0043】

この半導体装置の製造方法においては、本発明に係る成膜方法により成膜された化合物膜を用いて半導体素子を形成する。これにより、半導体装置の内部に組み込まれる各種の微細な半導体素子などを高い品質で効率よく形成して、半導体装置の品質および歩留まりを向上させることができる。

#### 【0044】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の詳細を図示の実施形態によって説明する。

#### 【0045】

##### （第1の実施の形態）

まず、本発明に係る第1実施形態を図1～図4を参照しつつ説明する。図1は、第1実施形態に係る成膜装置を簡略化して示す図である。図2は、第1実施形態に係る成膜方法のシーケンスを示す図である。図3は、基板上に $Ta_2O_5$ 膜が成膜される仕組みを模式的に示す工程断面図である。図4は、 $Ta_2O_5$ 膜を成膜する際に発生するパーティクルの成膜サイクルに対する依存性をグラフにして示す図である。

#### 【0046】

本実施形態では、具体的には、Atomic Layer Deposition (ALD) 法をバッチ処理で実施することにより、化合物膜としての $Ta_2O_5$ 膜を成膜する際の成膜方法および成膜装置、 $Ta_2O_5$ 膜の成膜条件、そして得られた $Ta_2O_5$ 膜の特性について説明する。また、本実施形態の成膜方法および成膜装置を利用する半導体装置の製造方法について説明する。

#### 【0047】

本実施形態の成膜プロセスでは、化合物膜の主な原料を含む原料ガスとしてペンタエトキシシタンタル (PET) ガスを用いる。また、成膜反応を活性化させる活性化ガスとして $H_2O$ ガスを用いる。さらに、パージガスとして酸素 ( $O_2$ ) ガスおよびアルゴン (Ar) ガスを用いる。

#### 【0048】

まず、図1(a)、(b)を参照しつつ、本実施形態の成膜装置1について説明する。

#### 【0049】

図1(a)は、成膜装置1の概略構成を正面もしくは側面から臨んで示す図である。図1(b)は、成膜装置1を図1(a)中実線矢印の向きから臨んで示す平面図である。この成膜装置1は、主に原料ガス供給系2および反応系3からなる。原料ガス供給系2は、PETガス供給系4、および $H_2O$ ガスを供給する活性化ガス供給系 ( $H_2O$ ガス供給系) 5などからなる。本実施形態においては、活性化ガス供給系5を原料ガス供給系2の一部として構成したが、それらを互いに独立した個別の系として構成しても構わないのはもちろんである。

#### 【0050】

PETガス供給系4は、主にPET原料容器6、PETの液体流量制御装置7、およびPET気化器8などからなる。気化温度は約180℃である。PET気化器8で気化されたPETガスは、約200℃に加熱されたPETガス配管9を通り、原料ガス供給治具としての石英製のPETガスインジェクター10に送られる。PETガスインジェクター10は、成膜処理が行われる処理室 (反応容器) 11内に設けられており、PETガスはPETガスインジェクター10を経て反応容器11内に供給 (導入) される。PETガス配管

9とPETガスインジェクター10との接続部分付近、すなわちPETガスインジェクター10の根元の部分には、PETガスインジェクター10に通すガスを、PETガスまたはArガスに選択的に切り替えることができるように、原料ガス供給系切り替えバルブ12が設けられている。

#### 【0051】

H<sub>2</sub>Oガス供給系5は、主にH<sub>2</sub>O容器13、このH<sub>2</sub>O容器13を約80℃に加熱するH<sub>2</sub>O加熱装置14、およびH<sub>2</sub>Oガスのガス流量制御装置15などからなる。H<sub>2</sub>Oガスは約150℃に加熱されたH<sub>2</sub>Oガス配管16を通り、活性化ガス供給治具としての石英製のH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17に送られる。H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17は、反応容器11内に設けられており、H<sub>2</sub>OガスはH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17を経て反応容器11内に供給される。H<sub>2</sub>Oガス配管16とH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17との接続部分付近、すなわちH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17の根元の部分には、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17に通すガスを、H<sub>2</sub>Oガス、Arガス、またはO<sub>2</sub>ガスに選択的に切り替えることができるように、活性化ガス供給系切り替えバルブ18が設けられている。

#### 【0052】

また、成膜装置1には、以上説明した2本のガスインジェクター10、17とは別に、反応容器11内にArガスおよびO<sub>2</sub>ガスを選択的に供給可能なパージガス供給治具としてのO<sub>2</sub>ガスインジェクター19が反応容器11内に設けられている。すなわち、成膜装置1は、合計3系統のガスインジェクター10、17、19を備えている。また、成膜装置1には、3本のガスインジェクター10、17、19にArガスまたはO<sub>2</sub>ガスを供給するパージガス供給系20が設けられている。ArガスおよびO<sub>2</sub>ガスは、パージガス供給系20が有するパージガス配管21を通り、各ガスインジェクター10、17、19に送られる。

#### 【0053】

また、パージガス供給系20のうち、O<sub>2</sub>ガスインジェクター19に接続されているO<sub>2</sub>ガス系統は、その一部がオゾンナイザー22に接続されている。これにより、パージガス供給系20は、オゾンナイザー22を通してO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスをO<sub>2</sub>ガスインジェクター19および反応容器11内に供給することが可能である。

#### 【0054】

他方、反応系3は、成膜処理が施される被処理基板（ウェーハ）23を複数枚同時に収容可能である反応容器11、この反応容器11内において各ウェーハ23を一括して支持可能な基板支持具としてのポート24、反応容器11内に供給された原料ガス、活性化ガス、およびパージガスを反応容器11の外に排気する排気系25などからなる。本実施形態の反応容器11には、その内部の雰囲気および反応容器11内に収容された複数枚のウェーハ23を略均一に加熱できる容器加熱装置26が設けられた、いわゆるホットウォール式の反応容器11が採用されている。また、ポート24は、各ウェーハ23をそれらの表面（基板面）を互いに所定の間隔ずつ離間させつつ、互いに平行に、かつ、厚さ方向に沿って積層するように並べた状態で支持可能な構造となっている。さらに、ポート24は、ウェーハ23の枚数や、あるいは成膜される膜の種類やその膜厚などに応じて、成膜処理が適正な状態で効率よく行われるように、その形状を選択的にできることが好ましい。

#### 【0055】

また、前述したPETガスインジェクター10、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19には、反応容器11内に収容された複数枚のウェーハ23に向けて、それらの基板面と略平行な方向からPETガス、H<sub>2</sub>Oガス、O<sub>2</sub>ガス、およびArガスを供給できるように、複数個の吹き出し孔27がそれぞれ設けられている。具体的には、PETガスインジェクター10、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19には、各ウェーハ23が互いに離間されて積層されている方向に沿って、隣接する各ウェーハ23同士の間および各ウェーハ23の基板面の少なくとも一方と略対向する位置に、前記各ガスを各ウェーハ23に向けて供給する吹き出し孔27が複数個設けられている。すなわち、3本のガスインジェクター10、17、19は、それぞれ

れ多孔ガスインジェクターとして形成されている。これにより、各ガスインジェクター 10, 17, 19 は、複数枚のウェーハ 23 の表面、もしくは各ウェーハ 23 同士の間に向けて、各ガスを集中的に効率よく供給できる。それとともに、各ウェーハ 23 の表面、もしくは各ウェーハ 23 同士の間に向けて、 $O_2$  ガスまたは Ar ガスを供給することにより、各ウェーハ 23 の表面付近、もしくは各ウェーハ 23 同士の間から、不要なガスを迅速かつ容易に排除できる。

#### 【0056】

次に、図 2 および図 3 を参照しつつ、本実施形態の成膜方法について説明する。本実施形態の成膜方法は、具体的には、成膜装置 1 を用いて、以下に述べるシーケンスで化合物膜としての  $Ta_2O_5$  膜 28 を成膜するものである。

10

#### 【0057】

複数枚のウェーハ 23 を反応容器 11 内に導入し、反応容器 11 内に配置されているポート 24 に支持させる。続けて、容器加熱装置 26 を用いて、反応容器 11 内の雰囲気および各ウェーハ 23 の温度が約  $280^\circ\text{C}$  になるように略均一に加熱する。それとともに、PET ガスインジェクター 10、 $H_2O$  ガスインジェクター 17、および  $O_2$  ガスインジェクター 19 からそれぞれ約 1 SLM ずつ Ar ガスを反応容器 11 内に供給して、反応容器 11 内の圧力を約 0.6 Torr に保つ。ヒートリカバリー時間は約 10 分間とする。反応容器 11 内の温度（炉内温度）が  $280^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  程度で安定していることを確認した後、容器内圧力を約 0.6 Torr に保ちつつ、図 2 に示すシーケンスに基づいて以下に述べる成膜処理を実行する。

20

#### 【0058】

まず、反応容器 11 内に、 $H_2O$  ガスインジェクター 17 から  $H_2O$  ガスを約 45 秒間、約 500 sccm 導入するとともに、PET ガスインジェクター 10 および  $O_2$  ガスインジェクター 19 から Ar ガスをそれぞれ約 45 秒間、約 500 sccm ずつ供給する。反応容器 11 内に導入された  $H_2O$  ガスは、図 3 (a) に示すように、各ウェーハ 23 の表面に吸着する。

#### 【0059】

次に、反応容器 11 内に、PET ガスインジェクター 10 および  $O_2$  ガスインジェクター 19 から Ar ガスを供給しつつ、 $H_2O$  ガスインジェクター 17 から供給するガスを Ar ガスに切り替える。そして、反応容器 11 内に、PET ガスインジェクター 10、 $O_2$  ガスインジェクター 19、および  $H_2O$  ガスインジェクター 17 から Ar ガスをそれぞれ約 20 秒間、約 1 SLM ずつ供給する。これにより、隣接する各ウェーハ 23 間を約 20 秒間パージする。

30

#### 【0060】

次に、PET 原料流量が約 3 sccm となる条件で、PET ガスを反応容器 11 内に PET ガスインジェクター 10 より約 20 秒間導入する。この際、PET ガスインジェクター 10 の内圧は、約 23 Torr である。また、 $O_2$  ガスインジェクター 19 および  $H_2O$  ガスインジェクター 17 からは、Ar ガスをそれぞれ約 20 秒間、約 500 sccm ずつ反応容器 11 内に供給する。

#### 【0061】

通常、 $280^\circ\text{C}$  前後では PET の分解反応は殆ど起こらないが、各ウェーハ 23 の表面には  $H_2O$  が吸着しているので、図 3 (b) に示すように、各ウェーハ 23 の表面に到達した PET ガスは吸着している  $H_2O$  との間で加水分解反応を起こす。これにより、各ウェーハ 23 の表面上に、膜厚が約 0.3 nm の  $Ta$  の酸化物の膜が成膜される。なお、図 3 (a), (b) においては、ウェーハ 23 の表面に  $Ta_2O_5$  膜 28 が形成される仕組みを理解し易くするために、 $H_2O$  分子や PET 分子などを模式的に描いた。

40

#### 【0062】

次に、 $O_2$  ガスインジェクター 19 および  $H_2O$  ガスインジェクター 17 から Ar ガスを反応容器 11 内に供給しつつ、PET ガスインジェクター 10 から供給するガスを Ar ガスに切り替える。そして、反応容器 11 内に、PET ガスインジェクター 10、 $O_2$  ガス

50

インジェクター19、およびH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17からArガスをそれぞれ約10秒間、約1SLMずつ供給する。これにより、隣接する各ウェーハ23間を約10秒間パージする。

【0063】

次に、反応容器11内に、PETガスインジェクター10からArガスを供給しつつ、O<sub>2</sub>ガスインジェクター19およびH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17から供給するガスをO<sub>2</sub>ガスに切り替える。そして、反応容器11内に、PETガスインジェクター10からArガスを供給するとともに、O<sub>2</sub>ガスインジェクター19およびH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17からはO<sub>2</sub>ガスをそれぞれ約20秒間、約1SLMずつ供給する。これにより、隣接する各ウェーハ23間を、ArガスおよびO<sub>2</sub>ガスを用いてさらに約20秒間パージする 10

【0064】

次に、反応容器11内に、PETガスインジェクター10からArガスを供給しつつ、O<sub>2</sub>ガスインジェクター19およびH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17から供給するガスをArガスに切り替える。そして、反応容器11内に、PETガスインジェクター10、O<sub>2</sub>ガスインジェクター19、およびH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17からArガスをそれぞれ約5秒間、約1SLMずつ供給する。これにより、隣接する各ウェーハ23間を約5秒間パージする。

【0065】

以上説明した一連のシーケンス（手順）により、約120秒で各ウェーハ23の表面上に 20  
約0.3nmの膜厚を有するTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜28を略均一に成膜することができる。この約120秒のシーケンスを1サイクルとし、これを30回繰り返すことにより、各ウェーハ23の表面上にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜28を約9nm堆積させる。その後、O<sub>2</sub>ガスインジェクター19からO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスを反応容器11内に導入して、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜28に所定の処理を施すことにより、本実施形態の成膜プロセスを終了とする。なお、この成膜プロセスが実施されている間、反応容器11に供給され、不要となった各ガスは、反応容器11内の圧力、温度、および雰囲気成分などが適正な状態に保持されるように適宜、排気系25から反応容器11の外へ排気される。

【0066】

図4に、PETガスインジェクター10に設けられている各吹き出し孔27の断面積（開口面積）を試験的に変えて、成膜回数とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜28のパーティクルとの相関関係をモニタリングした結果を示す。図4中の表に示すように、各吹き出し孔27断面積を変えることにより、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜28の成膜時におけるPETガスインジェクター10の内部圧力が変化することが分かる。それとともに、PETガスインジェクター10の内圧が役 5 Torr 以下になると、成膜回数の増加とともにパーティクルが増大することが分かる 30

【0067】

本発明者らが行った調査によれば、パーティクルが増大した場合のPETガスインジェクター10の内部をHF洗浄してICP分光分析を行ったところ、PETガスインジェクター10の内部にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜28が堆積していたことが判明した。これは、PETガスインジェクター10の内圧が低下すると、インジェクター10の内部に侵入したH<sub>2</sub>Oガスがインジェクター10の内部表面に吸着し、インジェクター10の内部でもALD反応が起こることを意味する。この結果によれば、ALD法に基づく成膜処理を適正な状態で実施するためには、多孔ガスインジェクターとしてのPETガスインジェクター10、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19のうち、少なくとも原料ガスインジェクターとしてのPETガスインジェクター10は、成膜時におけるインジェクターの内部圧力が反応容器11の内部圧力の約10倍以上となる形状に形成されることが好ましいことが分かる。 40

【0068】

以上説明したように、この第1実施形態においては、ALD成膜を採用することにより、 50

複雑な立体形状からなる化合物膜 28 を成膜する場合においても、成膜時における膜組成の精密な制御が可能である。また、ALD 成膜を採用することにより、化合物膜 28 による良好な段差被覆性の実現が可能である。また、原料ガスおよび活性化ガスを各ウェーハ 23 の表面もしくは各ウェーハ 23 の間に集中的に供給できるので、原料ガスおよび活性化ガスの濃度を、各ウェーハ 23 の間のみ選択的に高めることが可能である。これにより、原料ガスおよび活性化ガスの量が少ない場合でも、適正な状態で十分な ALD 成膜反応を実現できるので、各ガスの使用（利用）効率を向上できる。また、原料ガスの消費速度が増大することに伴う成膜コストの上昇、ひいては半導体装置の製造コストの上昇を抑制することができる。

#### 【0069】

また、複数枚のウェーハ 23 をバッチ処理により一括して処理することができるので、成膜処理に掛かる正味のプロセス時間（RPT: raw process time）を短縮することができる。さらに、一般に時間の掛かる真空バージではなく、バージが短時間で済むガスバージを採用することにより、RPT の短縮が可能である。特に、隣接するウェーハ 23 同士が互いに整流板の働きをするので、ガスバージを効果的に行うことができる。この各ウェーハ 23 の整流板としての働きは、各ウェーハ 23 に原料ガスおよび活性化ガス供給する際にも、それら各ガスの使用効率を高める上で効果的であるのはもちろんである。

#### 【0070】

また、成膜中は、各ウェーハ 23 間およびそれらの周囲に常時バージガスを供給しつつ、原料ガスまたは活性化ガスを選択的に切り替えて供給する。これにより、好ましくない雰囲気下において成膜プロセスが進行して、成膜される化合物膜 28 の膜質が劣化するおそれを殆どなくすることができる。

#### 【0071】

また、各ウェーハ 23 に原料ガスを供給するのに先立って、各ウェーハ 23 の表面に活性化ガスを付着させておくので、通常では不可能な低温で ALD 反応を起こさせることができる。それとともに、成膜時における原料ガスインジェクター 10 の内部圧力を、反応容器 11 内の圧力に比べて 10 倍以上高く設定することで、成膜処理に酸化性のガスを用いても反応容器 11 内の残留原料ガスとの間で気相反応が起こるおそれが殆ど無い。しかも、成膜される化合物膜 28 中の配位子等の有機物の効率的な脱離が可能となる。

#### 【0072】

さらに、ホットウォール式の加熱方式を採用することで、複数枚のウェーハ 23 を略均一に一括して加熱することが容易である。ホットウォール式を採用することにより、薄膜を形成する場合、ウェーハ 23 の下地構造やマスクパターンに依存することなく、成膜温度を略一定に保持することができる。通常、ホットウォール型の加熱方式では、ヒートリカバリー時間を長くとる必要があるが、ALD 法では精密な温度制御は要求されない。したがって、本実施形態の成膜プロセスでは、長大なヒートリカバリー時間は不要であり、これは RPT の短縮する上で極めて効果的である。また、本実施形態の成膜装置 1 の装置構成は比較的簡素であるため、成膜する化合物膜の種類などに応じた装置構成の変更が容易である。

#### 【0073】

このように、この第 1 実施形態によれば、ALD 法を用いてバッチ式処理により成膜作業を行って、良質な化合物膜を効率よく、かつ容易に成膜できる。

#### 【0074】

次に、本発明の第 1 実施形態に係る半導体装置の製造方法について簡潔に説明する。本実施形態の半導体装置の製造方法は、前述した本実施形態に係る成膜方法および成膜装置 1 により成膜された化合物膜（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜）28 を用いて、半導体装置の内部に組み込まれる各種の微細な半導体素子などを形成する工程を含むものである。前述した成膜方法および成膜装置 1 によれば、良質な化合物膜を効率よく、かつ容易に成膜できる。したがって、本実施形態の半導体装置の製造方法によれば、半導体装置の内部に組み込まれる各種

の微細な半導体素子などを高い品質で効率よく、かつ容易に形成して、半導体装置の品質および歩留まりを容易に向上させることができる。したがって、この第1実施形態に係る半導体装置の製造方法によれば、良質な化合物膜を有する良質な半導体装置を効率よく、かつ容易に製造できる。

【0075】

(第2の実施の形態)

次に、本発明に係る第2実施形態を図5～図7を参照しつつ説明する。図5は、第2実施形態に係る成膜装置を簡略化して示す図である。図6は、第2実施形態に係る成膜方法のシーケンスを示す図である。図7は、第2実施形態に係る成膜方法により穴の内部および周囲に成膜されたSTO膜を簡略化して示す断面図である。なお、図1と同一部分は同一 10 符号を付してその詳しい説明を省略する。

【0076】

本実施形態では、具体的には、Atomic Layer Deposition (ALD) 法をバッチ処理で実施することにより、化合物膜としてのSTO膜およびBST膜を成膜する際の成膜方法および成膜装置、STO膜およびBST膜の成膜条件、そして得られたSTO膜およびBST膜の特性について説明する。

【0077】

本実施形態の成膜プロセスでは、原料ガスとして、ストロンチウムビストリイソプロピルシクロペンタジエニル ( $\text{Sr}(\text{C}_5\text{-i-Pr}, \text{H}_2)_2$ )、バリウムビスペンタメチルシクロペンタジエニル ( $\text{Ba}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ) のテトラヒドロフラン (THF:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) 溶液 (溶液濃度は0.15モル/リットル)、およびテトライソプロポキシドチタン (TTIP) のそれぞれのガスを用いる。また、活性化ガスとして $\text{H}_2\text{O}$ ガスを用いる。さらに、パージガスとして酸素 ( $\text{O}_2$ ) ガスおよびアルゴン (Ar) ガスを用いる。

【0078】

先ず、図5(a)、(b)を参照しつつ、本実施形態の成膜装置31について説明する。

【0079】

図5(a)は、成膜装置31の概略構成を正面もしくは側面から臨んで示す図である。図5(b)は、成膜装置31を図5(a)中実線矢印の向きから臨んで示す平面図である。この成膜装置31は、前述した第1実施形態と同様に、主に原料ガス供給系32および反応系33からなる。原料ガス供給系32は、Baガス供給系34、Srガス供給系35、TTIPガス供給系36、および $\text{H}_2\text{O}$ ガス供給系5などからなる。なお、BaガスおよびSrガスの成膜条件は略等しいので、以下の説明においては、煩雑を避けるためにSrガスおよびその供給系35のみ、すなわちSTO膜を成膜する場合についてのみ説明する。また、前述したSrを含む原料には適当な略名が存在せず、正式名称を用いると記述が煩雑になるので、これを避けるために以下の説明では単にSr原料またはSrガスと略称することとする。

【0080】

Srガス供給系35は、主にSr原料容器37、Srの液体流量制御装置38、およびSr気化器39などからなる。気化温度は約200℃である。Sr気化器39で気化されたSrガスは、キャリアガスとしてのArガスと混合されて約250℃に加熱されたSrガス配管40を通り、原料ガス供給治具としての石英製のSrガスインジェクター (Sr-Moガスインジェクター) 41に送られる。Srガスインジェクター41は反応容器11内に設けられており、SrガスはSrガスインジェクター41を経て反応容器11内に供給される。Srガス配管40とSrガスインジェクター41との接続部分付近、すなわちSrガスインジェクター41の根元の部分には、Srガスインジェクター41に通ずガスを、Srガスと、Arガスまたは $\text{O}_2$ ガスとに選択的に切り替えることができるように、原料ガス供給系切り替えバルブ12aが設けられている。

【0081】

また、TTIPガス供給系36は、主にTTIP容器42、このTTIP容器42を約60℃に加熱するTTIP加熱装置43、およびTTIPのガス流量制御装置44などから 50

なる。TTIPガスは、約100℃に加熱されたTTIPガス配管45を通り、原料ガス供給治具としての石英製のTTIPガスインジェクター46に送られる。TTIPガスインジェクター46は反応容器11内に設けられており、TTIPガスはTTIPガスインジェクター46を経て反応容器11内に供給される。TTIPガス配管45とTTIPガスインジェクター46との接続部分付近、すなわちTTIPガスインジェクター46の根元の部分には、TTIPガスインジェクター46に通すガスを、TTIPガスと、ArガスまたはO<sub>2</sub>ガスとに選択的に切り替えることができるように、原料ガス供給系切り替えバルブ12bが設けられている。

#### 【0082】

H<sub>2</sub>Oガス供給系5は、主にH<sub>2</sub>O容器13、このH<sub>2</sub>O容器13を約80℃に加熱するH<sub>2</sub>O加熱装置14、およびH<sub>2</sub>Oガスのガス流量制御装置15などからなる。H<sub>2</sub>Oガスは約150℃に加熱されたH<sub>2</sub>Oガス配管16を通り、活性化ガス供給治具としての石英製のH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17に送られる。H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17は、反応容器11内に設けられており、H<sub>2</sub>OガスはH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17を経て反応容器11内に供給される。H<sub>2</sub>Oガス配管16とH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17との接続部分付近、すなわちH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17の根元の部分には、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17に通すガスを、H<sub>2</sub>Oガス、Arガス、またはO<sub>2</sub>ガスに選択的に切り替えることができるように、活性化ガス供給系切り替えバルブ18が設けられている。

#### 【0083】

また、成膜装置31には、以上説明した3本（実際には、図示しないBaガスインジェクターも含めて4本）のガスインジェクター41、46、17とは別に、反応容器11内にArガスおよびO<sub>2</sub>ガスを選択的に供給可能なパージガス供給治具としてのO<sub>2</sub>ガスインジェクター19が反応容器11内に設けられている。すなわち、成膜装置31は、合計4系統（実際には、図示しないBaガスインジェクターも含めて5系統）のガスインジェクター41、46、17、19を備えている。また、成膜装置31には、3本のガスインジェクター41、46、17、19にArガスおよびO<sub>2</sub>ガスの少なくとも一方を供給するパージガス供給系20が設けられている。ArガスまたはO<sub>2</sub>ガスは、パージガス供給系20が有するパージガス配管21を通り、各ガスインジェクター41、46、17、19に送られる。

#### 【0084】

また、Srガスインジェクター41、TTIPガスインジェクター46、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19は、それぞれ第1実施形態と同様に、多孔ガスインジェクターとして形成されている。

#### 【0085】

他方、反応系33は、第1実施形態と同様に、成膜処理が施される被処理基板（ウェーハ）23を複数枚同時に収容可能であるとともに、それら各ウェーハ23を略均一に加熱できるように容器加熱装置26が設けられたホットウォール式の反応容器11、この反応容器11内において各ウェーハ23をそれらの表面を互いに所定の間隔離間させて支持可能な基板支持具としてのポート24、反応容器11内に供給された原料ガス、活性化ガス、およびパージガスを反応容器11の外に排気する排気系25などからなる。

#### 【0086】

次に、図6を参照しつつ、本実施形態の成膜方法について説明する。本実施形態の成膜方法は、具体的には、成膜装置31を用いて、以下に述べるシーケンスで化合物膜としてのSTO膜47を成膜するものである。

#### 【0087】

複数枚のウェーハ23を反応容器11内に導入し、反応容器11内に配置されているポート24に支持させる。続けて、容器加熱装置26を用いて、反応容器11内の雰囲気および各ウェーハ23の温度が約300℃になるように略均一に加熱する。それとともに、Srガスインジェクター41、TTIPガスインジェクター46、O<sub>2</sub>ガスインジェクター19、およびH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17からそれぞれ約1SLMずつArガスを反応



容器11内に供給して、反応容器11内の圧力を約1.5 Torrに保つ。反応容器11内の温度(炉内温度)が300℃±10℃程度で安定していることを確認した後、容器内圧力を約1.5 Torrに保ちつつ、図6に示すシーケンスに基づいて以下に述べる成膜処理を実行する。

【0088】

先ず、反応容器11内に、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17からH<sub>2</sub>Oガスを約20秒間、約500 sccm導入するとともに、Srガスインジェクター41、TTIPガスインジェクター46、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19からはO<sub>2</sub>ガスをそれぞれ約20秒間、約500 sccmずつ供給する。反応容器11内に導入されたH<sub>2</sub>Oガスは、各ウェーハ23の表面に吸着する。

10

【0089】

次に、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17、TTIPガスインジェクター46、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19から供給するガスをArガスに切り替える。それとともに、Srガスインジェクター41から供給するガスをSrガスに切り替えて、Sr原料ガスをそのTHF溶液流量が約3 sccmとなる条件でSrガスインジェクター41から約10秒間、反応容器11内に導入する。キャリアガスとしてのArガスの流量は、約250 sccmである。この際、Srガスインジェクター41の内圧は約3.5 Torrであった。また、TTIPガスインジェクター46、O<sub>2</sub>ガスインジェクター19、およびH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17からは、Arガスをそれぞれ約10秒間、約500 sccmずつ反応容器11内に供給する。

20

【0090】

通常、280℃前後ではSr原料の分解反応は殆ど起こらないが、各ウェーハ23の表面にはH<sub>2</sub>Oが吸着しているため、各ウェーハ23の表面に到達したSr原料は吸着しているH<sub>2</sub>Oとの間で加水分解反応を起こす。これにより、各ウェーハ23の表面上に、図示しないSrの酸化物の膜が成膜される。

【0091】

次に、反応容器11内に、再びH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17からH<sub>2</sub>Oガスを約20秒間、約500 sccm導入するとともに、Srガスインジェクター41、TTIPガスインジェクター46、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19からはO<sub>2</sub>ガスをそれぞれ約20秒間、約500 sccmずつ供給する。これにより、各ウェーハ23の表面上に成膜されたSr酸化物膜中の炭素不純物が減少するとともに、導入されたH<sub>2</sub>OガスがSr酸化物膜の表面に吸着する。

30

【0092】

以上説明したH<sub>2</sub>Oガスの供給およびSrガスの供給を交互に4回ずつ繰り返すことにより、約120秒で各ウェーハ23の表面上に約0.3 nmの膜厚を有するSr酸化物膜を略均一に成膜することができる。

【0093】

次に、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17から供給するガスをH<sub>2</sub>Oガスに切り替えて、反応容器11内にH<sub>2</sub>Oガスを約20秒間、約500 sccm導入する。それとともに、Srガスインジェクター41、TTIPガスインジェクター46、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19から供給するガスをO<sub>2</sub>ガスに切り替え、O<sub>2</sub>ガスをそれぞれ約20秒間、約500 sccmずつ反応容器11内に供給する。

40

【0094】

次に、TTIPガスインジェクター46から供給するガスをTTIPガスに切り替えて、反応容器11内にTTIPガスを約10秒間、約150 sccm導入する。それとともに、H<sub>2</sub>Oガスインジェクター17、Srガスインジェクター41、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19から供給するガスをArガスに切り替え、Arガスをそれぞれ約10秒間、約500 sccmずつ反応容器11内に供給する。

【0095】

通常、280℃前後で酸素が存在しない条件下では、TTIPの分解反応は殆ど起こらな

50

いが、各ウェーハ23の表面に成膜されたSr酸化物膜の表面にはH<sub>2</sub>Oが吸着している  
ので、Sr酸化物膜の表面に到達したTTIPガスのエトキシ基は吸着しているH<sub>2</sub>Oと  
の間で加水分解反応を起こす。これにより、各ウェーハ23の表面上に、図示しないTi  
の酸化物の膜が成膜され、さらにSr酸化物膜と反応する。

#### 【0096】

次に、反応容器11内に、再びH<sub>2</sub>Oガスインジェクター17からH<sub>2</sub>Oガスを約20秒  
間、約500 sccm導入するとともに、Srガスインジェクター41、TTIPガスイン  
ジェクター46、およびO<sub>2</sub>ガスインジェクター19からはO<sub>2</sub>ガスをそれぞれ約20  
秒間、約500 sccmずつ供給する。すると、O<sub>2</sub>により、Ti酸化物膜中の炭素不純  
物が減少するとともに、導入されたH<sub>2</sub>OガスがTi-Sr酸化物膜の表面に吸着する。 10

#### 【0097】

以上説明したH<sub>2</sub>Oガスの供給およびTTIPガスの供給を交互に3回ずつ繰り返す。こ  
れにより、各ウェーハ23の表面上に堆積したTi-Sr酸化物膜に含まれるTiとSr  
とのモル比が略等しくなり、ペロブスカイト型結晶構造(SrTiO<sub>3</sub>)を有するSTO  
膜47を、各ウェーハ23の表面上に約90秒で、約0.4 nmの略均一な膜厚で成膜す  
ることができる。

#### 【0098】

すなわち、前述したように、H<sub>2</sub>Oガスの供給およびSrガスの供給を交互に4回ずつ繰  
り返す一連のシーケンスを行った後、H<sub>2</sub>Oガスの供給およびTTIPガスの供給を交互  
に3回ずつ繰り返す一連のシーケンスを行うことにより、合計約210秒で各ウェーハ2 20  
3の表面上に約0.4 nmの膜厚を有するSTO膜47を略均一に成膜することができる。  
これら2種類のシーケンスからなる合計約210秒のシーケンスを1サイクルとし、こ  
れを30回繰り返すことにより、各ウェーハ23の表面上にSTO膜47を約12 nm堆  
積させる。その後、N<sub>2</sub>ガスを反応容器11内に導入して、STO膜47に約400℃で  
加熱処理を施すことにより、本実施形態の成膜プロセスを終了とする。

#### 【0099】

次に、図7に示すように、開口径Wが約70 nm、深さDが約420 nmで、アスペクト  
比が約6の穴48の内側および周辺にSTO膜を成膜する。この際、本実施形態の成膜方  
法および通常の熱CVD法のそれぞれに基づいてSTO膜を成膜する。そして、本実施形  
態によるSTO膜47、および通常の熱CVD法による図示しないSTO膜のそれぞれの 30  
膜厚および膜組成の均一性を、図7中▲1▼～▲5▼の5箇所において評価する。この評  
価の結果を表1に示す。なお、膜厚は断面TEMにより、また膜組成はTEM-EDXに  
より評価を行った。

#### 【0100】

熱CVD法の実施条件を次に示す。

#### 【0101】

成膜温度を約400℃に、成膜圧力を約1 Torrに設定する。それとともに、原料とし  
てのSr(METHD)<sub>2</sub>、およびTi(MPD)(THD)<sub>2</sub>のnブチル酢酸溶液(約  
0.15モル/リットル)を総原料流量が約0.3 sccmとなるように設定する。併せ  
て約50%/50%のO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oとの混合ガスを用いる。このような実施条件下におい 40  
て、熱CVD法により非晶質のSTO膜を成膜した後、STO膜にN<sub>2</sub>を用いて約650  
℃でRTA(Rapid Thermal Anneal)を施して結晶化させる。この  
熱CVD法の実施条件は、通常、図示しない約150 nm径のコンタクトホール内で略一  
様な膜厚と組成比とが得られるとされているものである。

#### 【0102】

#### 【表1】

表 1

測定点	①	②	③	④	⑤
膜厚(第2実施形態)(nm)	12.1	12.3	12.2	12.1	12.2
膜厚(従来技術)(nm)	12.1	12.1	11.9	12.2	12.4
組成比 [Sr/Ti] (第2実施形態)	1.01	1.02	1.01	1.00	1.01
組成比 [Sr/Ti] (従来技術)	1.01	0.98	0.70	0.25	0.11

## 【0103】

表1より、従来の熱CVD法では、STO膜の膜厚の均一性を保持することはできても、穴48のようなアスペクト比が大きい、細くて深い穴内での膜組成の均一性までは保持でき無ことが分かる。この表1によれば、穴48の底では、殆どTiの酸化物膜しか成膜されないことを示す。すなわち、従来の熱CVD法では、現在そして将来に向けたLSIの微細化への追従が非常に困難であることが容易に予想される。

## 【0104】

また、図示しないキャパシタが有する平面形状のRu電極上に、本実施形態に基づいて成膜したSTO膜47、および従来の熱CVD法に基づいて成膜したSTO膜の、それぞれ

の電気的特性を評価した結果を表2に示す。この表2によれば、従来の熱CVD法に基づいて成膜したSTO膜に比べて、本実施形態に基づいて成膜したSTO膜47の方が、より高い比誘電率およびより低いリーク電流値を示している。これは従来の熱CVD法よりも、本実施形態のALD成膜法の方が、より良好な結晶性を有する化合物膜を成膜するのにより適しているためと考えられる。

【0105】

【表2】

表 2

	比誘電率	リーク電流 [+0.7V]	リーク電流 [-0.7V]	リーク電流 [+2.0V]	リーク電流 [-2.0V]
第2実施形態	180	$2.1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	$2.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	$1.7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$	$2.1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$
従来技術	100	$5.8 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	$4.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	$1.8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$	$3.6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$

10

20

30

40

50

## 【0106】

また、本実施形態の成膜プロセスにおける成膜温度の最高値は約400℃であるが、これは本プロセスを用いて形成したキャパシタを、例えば熱に弱い図示しないアルミニウム多層配線上に形成することが十分可能であることを示している。これにより、キャパシタ、ひいてはこのキャパシタを備える半導体装置を製造する際に、汚染管理が容易になることを意味する。また、例えば多層配線構造を有するLSI内の任意の層にキャパシタを混載しても、キャパシタよりも下層の配線、ひいてはLSI内の殆ど全ての層の配線間におけるコンタクトホールのアスペクト比増大等の問題を招かない等の利点を有することを意味する。

## 【0107】

以上説明したように、この第2実施形態においては、前述した第1実施形態と同様の効果を得ることができる。また、Sr原料としてシクロペンタジエニル系の化合物を用い、Ti原料としてアルコキシド、またはアルコキシドを含むDPM錯体を用いることで、H<sub>2</sub>Oとの加水分解反応による配位子の一括除去が可能になり、低温での結晶化が容易になる。例えば、STO膜の場合、300℃程度での結晶化が可能である。さらに、Sr原料ガスやTi原料ガスは、約400℃以下においてそれぞれ単独では酸素(O<sub>2</sub>)や亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)と殆ど反応しないので、バージガスとしてO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>Oの使用が可能である。これは、配位子等に起因するSTO膜中の有機不純物の効率的な除去できる点で有効である。

## 【0108】

なお、前述したように、これら本実施形態に基づいて成膜したSTO膜47についての特性は、本実施形態に基づいて成膜するBST膜についても略同様に当てはまる。

## 【0109】

## (第3の実施の形態)

次に、本発明に係る第3実施形態を図8および図9を参照しつつ説明する。図8は、第3実施形態に係る成膜装置を簡略化して示す図である。図9は、第3実施形態に係る成膜方法のシーケンスを示す図である。なお、図1と同一部分は同一符号を付してその詳しい説明を省略する。

## 【0110】

本実施形態では、具体的には、Atomic Layer Deposition (ALD) 法をバッチ処理で実施することにより、化合物膜としてのTi-Al-N膜を成膜する際の成膜方法および成膜装置、Ti-Al-N膜の成膜条件、そして得られたTi-Al-N膜の特性について説明する。

## 【0111】

本実施形態の成膜プロセスでは、原料ガスとして、チタンクロライド(TiCl<sub>4</sub>)、およびアルミニウムクロライド(AlCl<sub>3</sub>)のそれぞれのガスを用いる。また、活性化ガスとしてNH<sub>3</sub>ガスを用いる。さらに、バージガスとしてアルゴン(Ar)ガスを用いる。

## 【0112】

先ず、図8(a)、(b)を参照しつつ、本実施形態の成膜装置51について説明する。

## 【0113】

図8(a)は、成膜装置51の概略構成を正面もしくは側面から臨んで示す図である。図8(b)は、成膜装置51を図5(a)中実線矢印の向きから臨んで示す平面図である。この成膜装置51は、前述した第1実施形態および第2実施形態と同様に、主に原料ガス供給系52および反応系53からなる。原料ガス供給系52は、TiCl<sub>4</sub>ガス供給系54、AlCl<sub>3</sub>ガス供給系55、およびNH<sub>3</sub>ガス供給系56などからなる。

## 【0114】

TiCl<sub>4</sub>ガス供給系54は、主にTiCl<sub>4</sub>ガスボンベ56、このボンベ56を加熱するTiCl<sub>4</sub>加熱装置57、および高温仕様TiCl<sub>4</sub>ガス流量制御装置58などからなる。同様に、AlCl<sub>3</sub>ガス供給系55は、主にAlCl<sub>3</sub>ガスボンベ59、このボンベ

59を加熱するAlCl<sub>3</sub>、加熱装置60、および高温仕様AlCl<sub>3</sub>、ガス流量制御装置61などからなる。TiCl<sub>4</sub>、ガスボンベ56およびAlCl<sub>3</sub>、ガスボンベ59の温度は、それぞれ約60℃である。TiCl<sub>4</sub>、ガスおよびAlCl<sub>3</sub>、ガスは、それぞれ約80℃に加熱されたTiCl<sub>4</sub>、ガス配管62およびAlCl<sub>3</sub>、ガス配管63を通り、原料ガス供給治具としての石英製のTiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64およびAlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65に互いに独立に送られる。TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64およびAlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65は互いに独立に反応容器11内に設けられており、TiCl<sub>4</sub>、ガスおよびAlCl<sub>3</sub>、ガスはそれぞれTiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64およびAlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65を経て反応容器11内に供給される。

【0115】

10

TiCl<sub>4</sub>、ガス配管62とTiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64との接続部分付近、すなわちTiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64の根元の部分には、TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64に通すガスを、TiCl<sub>4</sub>、ガスまたはArガスに選択的に切り替えることができるように、原料ガス供給系切り替えバルブ12cが設けられている。同様に、AlCl<sub>3</sub>、ガス配管63とAlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65との接続部分付近、すなわちAlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65の根元の部分には、AlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65に通すガスを、AlCl<sub>3</sub>、ガスまたはArガスに選択的に切り替えることができるように、原料ガス供給系切り替えバルブ12dが設けられている。

【0116】

H<sub>2</sub>Oガス供給系56は、主にNH<sub>3</sub>、ガスボンベ66およびNH<sub>3</sub>、ガスのガス流量制御装置67などからなる。NH<sub>3</sub>、ガスは約60℃に加熱されたNH<sub>3</sub>、ガス配管68を通り、活性化ガス供給治具としての石英製のNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69に送られる。NH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69は、反応容器11内に設けられており、NH<sub>3</sub>、ガスはNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69を経て反応容器11内に供給される。NH<sub>3</sub>、ガス配管68とNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69との接続部分付近、すなわちNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69の根元の部分には、NH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69に通すガスを、NH<sub>3</sub>、ガスまたはArガスに選択的に切り替えることができるように、活性化ガス供給系切り替えバルブ18aが設けられている。

【0117】

このように、成膜装置31は、3系統のガスインジェクター64、65、69を備えている。また、TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64、AlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65、およびNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69は、それぞれ第1実施形態および第2実施形態と同様に、多孔ガスインジェクターとして形成されている。

【0118】

他方、反応系53は、第1実施形態および第2実施形態と同様に、成膜処理が施される被処理基板（ウェーハ）23を複数枚同時に収容可能であるとともに、それら各ウェーハ23を略均一に加熱できるように容器加熱装置26が設けられたホットウォール式の反応容器11、この反応容器11内において各ウェーハ23をそれらの表面を互いに所定の間隔離間させて支持可能な基板支持具としてのポート24、反応容器11内に供給された原料ガス、活性化ガス、およびパージガスを反応容器11の外に排気する排気系25などからなる。それとともに、反応容器（チャンバー）11の内部をクリーニングするためのC1F<sub>7</sub>、ガスを反応容器11内に供給する、C1F<sub>7</sub>、ガス供給系70を備えている。

【0119】

また、図8（a）、（b）に示すように、本実施形態の反応容器11には、その内部に収容される各ウェーハ23を間に挟んで、3本のガスインジェクター64、65、69と対向する側（位置）に、反応容器11内の不要なガスを反応容器11の外に排気するためのスリット状の排気孔71が、各ウェーハ23の枚数に応じて複数個設けられている。それとともに、ポート24には、各排気孔71付近から3本のガスインジェクター64、65、69付近にかけて、各ウェーハ23をそれらの両側方から囲む整流部材としての遮蔽板（整流板）72が設けられている。これにより、3本のガスインジェクター64、65、

50

69を通して反応容器11に供給された各ガスは、遮蔽板72の外側に殆ど流れ出すことなく、ポート24に支持された各ウェーハ23を集中的に包むように、各ガスインジェクター64、65、69の吹き出し孔27から各排気孔71に向けて流れる。

#### 【0120】

このような構造を採用することにより、第1に、反応容器11の内壁自体に金属膜が堆積（付着）することを抑制して、各ウェーハ23の温度を精密に制御することが可能になる。一般に、反応容器11の内壁を覆う金属膜が多くなる程、例えば容器加熱装置26などの外部熱源からの輻射熱が各ウェーハ23に到達し難くなるためである。ところが、本実施形態の反応容器11では、前述した構造により反応容器11の内壁に金属膜が堆積することを抑制できるので、容器加熱装置26により、反応容器11内に収容された各ウェーハ23の温度を精密に制御することができる。第2に、前述した構造により、原料ガス、活性化ガス、およびパージガスを、各ウェーハ23の表面付近や、各ウェーハ23同士の間など、各ウェーハ23の周りに実質的にガスを閉じ込めつつ流すことができる。これにより、成膜反応の反応速度を高めることができるとともに、各ガスの利用効率をより向上させることができる。さらに、反応容器11内、特に各ウェーハ23の周りのパージを容易かつ迅速に行うことができるという利点も生まれる。

#### 【0121】

さらに、際膜プロセスを複数回繰り返す場合には、各プロセス間に反応容器11内にC1F<sub>3</sub>ガスを供給することにより、反応容器11内をC1F<sub>3</sub>クリーニングすることができる。これにより、成膜処理を行うのに先立って、反応容器11の内壁に堆積した金属膜を略完全に除去することが可能である。このように、本実施形態の成膜装置51によれば、より適正な状態で化合物膜を成膜できる。

#### 【0122】

次に、図9を参照しつつ、本実施形態の成膜方法について説明する。本実施形態の成膜方法は、具体的には、成膜装置51を用いて、以下に述べるシーケンスで化合物膜としての図示しないTi<sub>0.1</sub>Al<sub>0.9</sub>N膜を成膜するものである。

#### 【0123】

成膜処理が施される複数枚のウェーハ23には、Ti<sub>0.1</sub>Al<sub>0.9</sub>N膜が埋め込まれる開口径約130nmの図示しないコンタクトホールが予め形成されている。そして、各ウェーハ23の表面には、コンタクト抵抗を低減するために、予めロングスロースパッタ（LTS）により図示しないTi膜を約10nm形成しておく。それとともに、各ウェーハ23に対して、約600℃のRTAによりシリサイデーションを完了させておく。

#### 【0124】

以上説明した処理が予め施された複数枚のウェーハ23を反応容器11内に導入し、反応容器11内に配置されているポート24に支持させる。続けて、容器加熱装置26を用いて、反応容器11内の雰囲気および各ウェーハ23の温度が約500℃になるように略均一に加熱する。それとともに、TiCl<sub>4</sub>ガスインジェクター64、AlCl<sub>3</sub>ガスインジェクター65、およびNH<sub>3</sub>ガスインジェクター69からそれぞれ約1SLMずつArガスを反応容器11内に供給して、反応容器11内の圧力を約1.0Torrに保つ。反応容器11内の温度（炉内温度）が500℃±20℃程度で安定していることを確認した後、容器内圧力を約1.0Torrに保ちつつ、図6に示すシーケンスに基づいて以下に述べる成膜処理を実行する。

#### 【0125】

先ず、反応容器11内に、NH<sub>3</sub>ガスインジェクター69からNH<sub>3</sub>ガスを約10秒間、約1SLM導入するとともに、TiCl<sub>4</sub>ガスインジェクター64およびAlCl<sub>3</sub>ガスインジェクター65からはArガスをそれぞれ約10秒間、約500sccmずつ供給する。反応容器11内に導入されたNH<sub>3</sub>ガスは、各ウェーハ23の表面に吸着する。

#### 【0126】

次に、AlCl<sub>3</sub>ガスインジェクター65から反応容器11内にArガスを供給しつつ、NH<sub>3</sub>ガスインジェクター69から供給するガスをArガスに切り替える。それとともに

、TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64から供給するガスをTiCl<sub>4</sub>、ガスに切り替えて、反応容器11内にTiCl<sub>4</sub>、ガスを約5秒間、約1SLM導入する。AlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65およびNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69から、Arガスをそれぞれ約5秒間、約500sccmずつ反応容器11内に供給する。

#### 【0127】

通常、500℃前後ではTiCl<sub>4</sub>の分解反応は殆ど起こらないが、各ウェーハ23の表面にはNH<sub>3</sub>が吸着しているため、各ウェーハ23の表面に到達したTiCl<sub>4</sub>ガスは吸着しているNH<sub>3</sub>との間で分解反応を起こす。これにより、各ウェーハ23の表面上に、図示しないTiの窒化物の膜が成膜される。

#### 【0128】

次に、反応容器11内に、再びNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69からNH<sub>3</sub>ガスを約10秒間、約1SLM導入するとともに、TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64およびAlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65からはArガスをそれぞれ約10秒間、約1SLMずつ供給する。これにより、各ウェーハ23の表面上に堆積されたTiが略完全に窒化されるとともに、このTiの窒化物の膜中に残留していたTi原料中の塩素が塩化アンモニウムとなって離脱する。さらには、導入されたNH<sub>3</sub>ガスがTi窒化物膜の表面に吸着する。

#### 【0129】

以上説明したNH<sub>3</sub>ガスの供給およびTiCl<sub>4</sub>ガスの供給を交互に5回ずつ、約75秒間かけて繰り返す。

#### 【0130】

次に、NH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69から供給するガスをNH<sub>3</sub>ガスに切り替えて、反応容器11内にNH<sub>3</sub>ガスを約10秒間、約1SLM導入する。また、AlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65からArガスを反応容器11内に供給しつつ、TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64から供給するガスをArガスに切り替える。AlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65およびTiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64からは、Arガスをそれぞれ約10秒間、約1SLMずつ反応容器11内に供給する。

#### 【0131】

次に、TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64から反応容器11内にArガスを供給しつつ、AlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65から供給するガスをAlCl<sub>3</sub>、ガスに切り替える。それとともに、NH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69から供給するガスをArガスに切り替える。AlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65から、反応容器11内にAlCl<sub>3</sub>ガスを約5秒間、約1SLM供給する。また、TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64およびNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69から、反応容器11内にArガスを約5秒間、それぞれ約1SLMずつ供給する。

#### 【0132】

通常、500℃前後では、AlCl<sub>3</sub>の分解反応は殆ど起こらないが、各ウェーハ23の表面に成膜されたTi窒化物膜の表面にはNH<sub>3</sub>が吸着しているため、Ti窒化物膜の表面に到達したAlCl<sub>3</sub>ガスは吸着しているNH<sub>3</sub>との間で加水分解反応を起こす。これにより、各ウェーハ23の表面上に、図示しないAlの窒化物の膜が成膜される。

#### 【0133】

次に、反応容器11内に、再びNH<sub>3</sub>、ガスインジェクター69からNH<sub>3</sub>ガスを約10秒間、約1SLM導入するとともに、TiCl<sub>4</sub>、ガスインジェクター64およびAlCl<sub>3</sub>、ガスインジェクター65からはArガスをそれぞれ約10秒間、約1SLMずつ供給する。これにより、各ウェーハ23の表面上に堆積されたAlが略完全に窒化されるとともに、このAlの窒化物の膜中に残留していたAl原料中の塩素が塩化アンモニウムとなって離脱する。さらには、導入されたNH<sub>3</sub>ガスがAl窒化物膜の表面に吸着する。

#### 【0134】

以上説明したNH<sub>3</sub>ガスの供給およびAlCl<sub>3</sub>ガスの供給を交互に2回ずつ繰り返す。これにより、各ウェーハ23の表面上に約30秒で、Ti、Al、Nの組成を有する化合物膜を約2.5nmの略均一な膜厚で成膜することができる。



## 【0135】

すなわち、前述したように、 $\text{NH}_3$ ガスの供給および $\text{TiCl}_4$ ガスの供給を交互に5回ずつ繰り返す一連のシーケンスを行った後、 $\text{NH}_3$ ガスの供給および $\text{AlCl}_3$ ガスの供給を交互に2回ずつ繰り返す一連のシーケンスを行うことにより、合計約105秒で各ウェーハ23の表面上に約2.5 nmの膜厚を有する $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{N}$ 膜を略均一に成膜することができる。これら2種類のシーケンスからなる合計約105秒のシーケンスを1サイクルとし、これを30回繰り返すことにより、各ウェーハ23の表面上に $\text{Ti-Al-N}$ 膜を約75 nm堆積させる。これにより、本実施形態の成膜プロセスを終了とする。

## 【0136】

本発明者らによれば、以上説明した成膜プロセスにより、各ウェーハ23に予め形成されていたコンタクトホールを、ボイド等が殆ど生じない状態で略完全に埋め込むことができることが確認された。また、これらのコンタクトホールを用いて形成された図示しないコンタクトプラグの表面は、約540℃の酸化性雰囲気下における熱処理でも殆ど酸化されず、コンタクト抵抗が十分に低いことが確認された。

## 【0137】

以上説明したように、この第3実施形態においては、前述した第1実施形態と同様の効果を得ることができる。また、前述したように、各ウェーハ23を間に挟んで、反応容器11の各ガスインジェクター64、65、69が設けられている側と対向する側に複数の排気孔11を設ける。これにより、原料ガス、活性化ガス、およびパージガスを、それらの流れを略一定の向きに制御して流すことができる。この結果、各ガスの利用効率および排気効率をより高めることができるとともに、パージ時間をより短縮することが可能である。このような効果は、各ガスインジェクター64、65、69から各排気孔11にかけてポート24に取り付けられた遮蔽板72の遮蔽効果および整流効果、ならびに互いに離間されてポート24に支持された各ウェーハ23自体の整流効果と相乗効果を及ぼし合うことにより、一層高められる。各ガスインジェクター64、65、69に設けられた複数の吹き出し孔27から各ウェーハ23に向けて供給された原料ガス、活性化ガス、およびパージガスは、各ウェーハ23および遮蔽板72に案内されて各排気孔11に向けて各ウェーハ23を包むように流れる。したがって、この第3実施形態によれば、良質な化合物膜を極めて効率よく、かつ極めて容易に成膜できる。

## 【0138】

なお、本発明に係る成膜方法、成膜装置、および半導体装置の製造方法は、前述した第1～第3の各実施形態には制約されない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、それらの構成、あるいは工程などの一部を種々様々な設定に変更したり、あるいは各種設定を適宜、適当に組み合わせて用いたりして実施することができる。

## 【0139】

例えば、第1実施形態の成膜装置1を、その装置構成を変更することなく、原料としてテトライソプロポキシドチタン( $\text{TTIP}$ )を用いることにより、 $\text{TiO}_2$ 膜や $\text{Ta-Ti-O}$ 膜を成膜することも可能である。同様に、原料として $\text{AlCl}_3$ を用いることで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を成膜することも可能である。

## 【0140】

また、第1～第3の各実施形態においては、各ウェーハ23を、それらの表面(基板面)を互いに離間させた状態で、上下(縦)方向に積層するように反応容器11内に配置したが、各ウェーハ23の配置状態はこれに限るものではない。例えば、各ウェーハ23を、それらの表面(基板面)を互いに離間させた状態で、左右(横)方向に並べるように反応容器11内に配置しても構わない。また、各ウェーハ23は、全て互いに平行となる姿勢で配置される必要は無い。それとともに、各ウェーハ23は、隣接する各ウェーハ23の間隔を全て均等大きさに設定されて配置される必要は無い。各ウェーハ23の配置方向、姿勢、間隔などは、反応容器11内に導入されるガスの種類、重さ、性質、流れの方向、および各ガスが供給される順番などに応じて、各ウェーハ23の表面上に化合物膜が略

均一に適正な状態で成膜されるように適宜、適正な状態に設定して構わない。この場合、ポート24を、各ウェーハ23の配置方向、姿勢、間隔などを適宜、適正な状態に設定できる構成とするとよい。

#### 【0141】

また、原料ガスインジェクター、活性化ガスインジェクター、およびパージガスインジェクターから供給される各ガスの供給圧力や吹き出し量などは、一律に等しい大きさに設定する必要は無い。各ガスのガスの種類、重さ、性質、流れの方向、および各ガスが供給される順番などに応じて、各ウェーハ23の表面上に化合物膜が略均一に適正な状態で成膜されるように、各ガスインジェクターごとに適宜、適正な状態に設定して構わない。また、各ガスインジェクターに設けられた複数個の吹き出し孔27からのガス供給圧力や吹き出し量などは、各孔27の位置、すなわち各ウェーハ23の配置位置に応じて適宜、適正な大きさに設定して構わない。例えば、各ウェーハ23を、第1～第3実施形態のように上下方向に積層するように配置した場合、各吹き出し孔27からのガス供給圧力や吹き出し量などを、最上層のウェーハ23から最下層のウェーハ23にかけて、各ガスが略均等に供給されるように、各孔27の高さごとに適正な大きさに設定するとよい。これにより、各ウェーハ23の表面上に、化合物膜をより均一に、より適正な状態で成膜できる。

#### 【0142】

また、第3実施形態においては、遮蔽板（整流板）72を各ウェーハ23の両側方に設けたが、これに限るものではない。例えば、遮蔽板72を、各ガスインジェクターから各排気孔71にかけて、各ウェーハ23を支持しているポート24の上方に設けても構わない。これにより、各ウェーハ23に向けて供給される各ガスの遮蔽効果、整流効果をより向上させて、各ガスの利用効率、ひいては成膜効率を大幅に向上できる。あるいは、各ウェーハ23を支持しているポート24の上下両端部を、遮蔽効果および整流効果を発揮できる形状に形成するとよい。これにより、第1および第2実施形態のように、ポート24に遮蔽板72を、設けない場合でも、各ガスの利用効率および成膜効率を向上できる。また、そのような形状からなるポート24を遮蔽板72と併用すれば、各ガスの利用効率および成膜効率を極めて向上できるのはもちろんである。

#### 【0143】

また、各ガスインジェクターから各ガスを供給している間は、反応容器11内の不要なガスを排気系25により反応容器11の外へ積極的に排気する設定とするとよい。これにより、複数種類のガスを用いる場合でも、不要な気相間反応を大幅に低減させて、より良質な化合物膜を成膜できる。

#### 【0144】

さらに、本発明に係る成膜方法、成膜装置、および半導体装置の製造方法を用いて製造可能な半導体装置は、DRAM等、現在、一般に普及している半導体装置には限られない。本発明に係る半導体装置の製造方法は、例えばFeRAMなど、将来において発展が期待される各種の微細な半導体装置を製造する際にも十分適用可能なのはもちろんである。

#### 【0145】

##### 【発明の効果】

本発明に係る成膜方法および成膜装置によれば、処理室内のパージを短時間で容易に行うことができるので成膜作業の長時間化を容易に抑制できるとともに、ガスの使用効率を容易に向上でき、かつ、複数種類のガス同士の相互反応を容易に抑制できる。したがって、本発明に係る成膜方法によれば、ALD法を用いてバッチ式処理により成膜作業を行う際に、良質な化合物膜を効率よく、かつ容易に成膜できる。

#### 【0146】

また、本発明に係る半導体装置の製造方法によれば、本発明に係る成膜方法により成膜された化合物膜を用いることにより、半導体装置の内部に組み込まれる各種の微細な半導体素子などを高い品質で効率よく、かつ容易に形成して、半導体装置の品質および歩留まりを容易に向上させることができる。したがって、本発明に係る半導体装置の製造方法によれば、良質な化合物膜を有する良質な半導体装置を効率よく、かつ容易に製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態に係る成膜装置を簡略化して示す図。

【図2】第1実施形態に係る成膜方法のシーケンスを示す図。

【図3】基板上に $Ta_2O_5$ 膜が成膜される仕組みを模式的に示す工程断面図。【図4】 $Ta_2O_5$ 膜を成膜する際に発生するパーティクルの成膜サイクルに対する依存性をグラフにして示す図。

【図5】第2実施形態に係る成膜装置を簡略化して示す図。

【図6】第2実施形態に係る成膜方法のシーケンスを示す図。

【図7】第2実施形態に係る成膜方法により穴の内部および周囲に成膜されたSTO膜を簡略化して示す断面図。

10

【図8】第3実施形態に係る成膜装置を簡略化して示す図。

【図9】第3実施形態に係る成膜方法のシーケンスを示す図。

【図10】従来の技術に係る成膜装置を簡略化して示す斜視図。

【図11】従来の技術に係る成膜方法のシーケンスを示す図。

【図12】従来の技術に係る他の成膜装置を簡略化して示す斜視図。

## 【符号の説明】

1, 31, 51…成膜装置

2, 32, 52…原料ガス供給系

5, 56…活性化ガス供給系

10…PETガスインジェクター（原料ガス供給治具）

20

11…反応容器（処理室）

17… $H_2O$ ガスインジェクター（活性化ガス供給治具）19… $O_2$ ガスインジェクター（パージガス供給治具）

20…パージガス供給系

23…ウェーハ（被処理基板）

24…ポート（基板支持具）

27…吹き出し孔

28… $Ta_2O_5$ 膜（化合物膜）41… $Si$ ガスインジェクター（原料ガス供給治具）

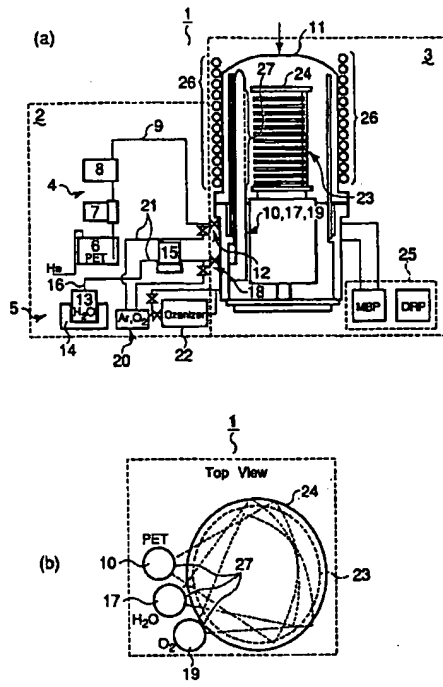
30

46… $TiP$ ガスインジェクター（原料ガス供給治具）47… $SrTiO_3$ 膜（化合物膜）64… $TiCl_4$ ガスインジェクター（原料ガス供給治具）65… $AlCl_3$ ガスインジェクター（原料ガス供給治具）69… $NH_3$ ガスインジェクター（活性化ガス供給治具）

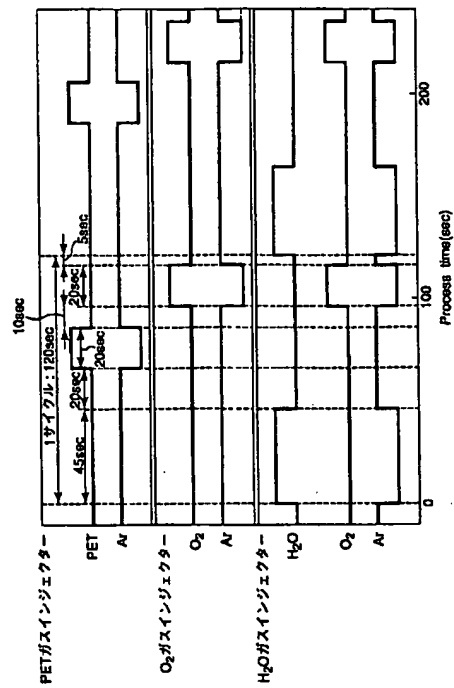
71…排気孔

72…遮蔽板（整流板、整流部材）

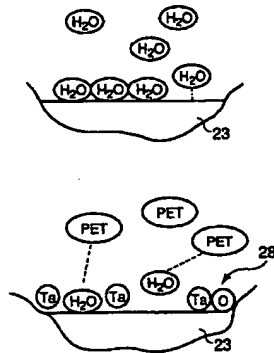
【図 1】



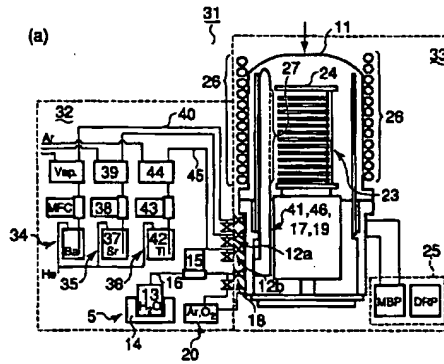
【図 2】



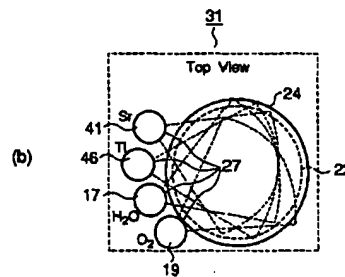
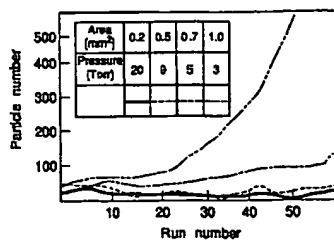
【図 3】



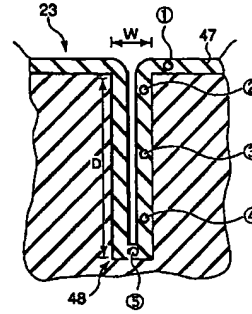
【図 5】



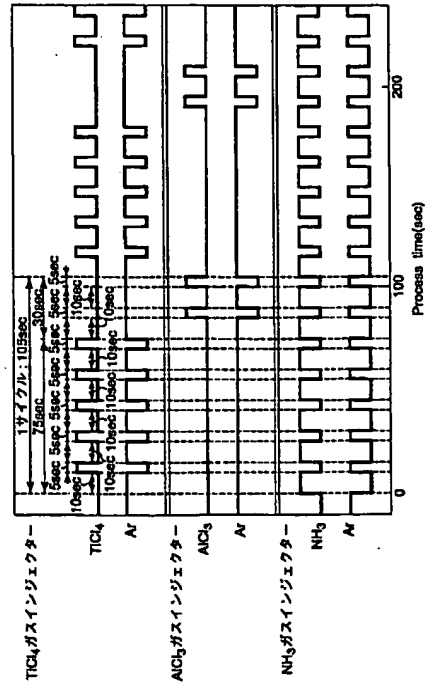
【図 4】



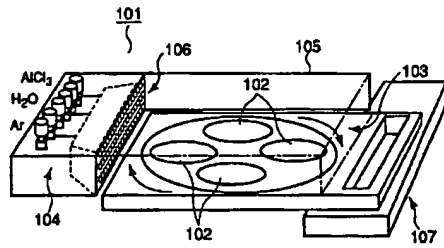
【圖 7】



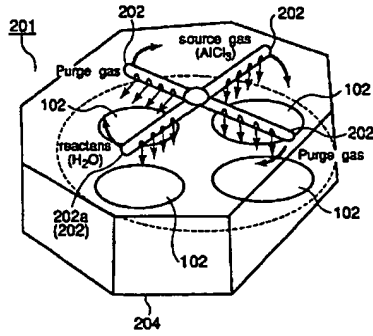
【图 9】



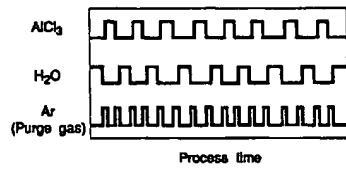
【図10】



【図12】



【図11】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 27/108

(74)代理人 100091351

弁理士 河野 哲

(74)代理人 100088683

弁理士 中村 誠

(74)代理人 100070437

弁理士 河井 将次

(72)発明者 清利 正弘

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 中平 順也

神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

F ターム (参考) 4K030 EA03 HA01 LA11 LA15

5F045 AA04 AA06 AA15 AB31 AC03 AC07 AC08 AC09 AC12 AC14

AC16 CA05 DP15 DP19 DQ05 EE13 EE19 EE20 EF03 EF09

5F058 BA20 BC03 BF06 BF27 BF29 BF31 BF80 BG01 BG02 BJ10

5F083 JA02 JA06 JA12 JA14 PR21

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**